

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 200324012

UDC _____

廈門大學

硕 士 学 位 论 文

PPP 及其烷氧基衍生物的能带结构研究

The Study of the Band Structure of PPP (poly-para-phenylene)
and its Alkoxy Derivatives

陈志彬

指导教师姓名: 黄 美 纯 教 授

专 业 名 称: 凝 聚 态 物 理

论文提交日期: 2006 年 5 月

论文答辩时间: 2006 年 6 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘 要

近年来,电致发光聚合物的分子设计、合成以及聚合物发光机理和 EL 器件的研究成为最具有活力的领域之一。在众多有机聚合物发光材料中,聚对苯撑(PPP)是一类具有宽禁带宽度的共轭聚合物材料(禁带宽度大于 3eV),由于其发光波长处于蓝光范围,且具有较高的发光效率,因此成为了当前蓝光材料研究的一个热点。但是,PPP 具有难熔、不溶于大多数有机溶剂的特点,使其难于加工和成膜。为了提高 PPP 的可加工性,人们采用在共轭主链上引入不同的取代基以改变其带隙(E_g)及电离势,同时改善其溶解性,在这一方面的实验工作已有很多,但由于合成手段等条件的限制,人们对其中的物理机制的了解还不系统、不全面。为了能更深入地了解不同取代基对 PPP 几何结构和电子性质的影响,人们发展了许多的理论方法对其进行了计算分析。这些方法大体上可以分为两种:一种是 *ab initio*,即所谓的“第一性原理”方法,该方法不需要借助任何经验参数;另一类是建立在已有的实验结果或经验的基础上,称为经验的或半经验的(*semi-empirical*)方法,本文所采用的就是半经验的扩展 Hückel 分子轨道(EHMO)方法。在与人们用 LDA 近似并用 GW 修正后得到的结果比较后,发现 EHMO 方法计算得到的 PPP 带隙值更接近实验测量值,不存在 LDA 计算得到的带隙偏小和 GW 修正后可能出现的带隙偏大的问题,且耗费的计算时间比用第一性原理方法的更少。因此,我们利用该方法,采用 BICON-CEDiT 程序包优化了聚对苯撑(PPP)及其系列 2,5 位烷氧基取代衍生物的几何结构,并计算了各自的一维能带结构和电子态密度图。

对于 PPP,分别考虑了平面结构和存在扭转角的情况,分析了不同扭转角对带隙的影响并得到一些有意义的结果:如果聚合物的聚合度越高,各单元间的扭转角越小,那么材料的结构就越接近于平面结构;存在扭转角时,PPP 的结构更加稳定,且带隙比平面结构的要宽;扭转角越大,带隙值也越大。对于 PPP 的 2,5 位烷氧基取代衍生物,计算发现,由于侧链与苯环间的相互排斥作用,使得加入侧链后苯环的结构发生了很大的变化,主要表现在:(1)苯环的结构发生了较大变化,更加偏离了正六边形结构;(2)虽然侧链中 C 原子个数的多少对苯环结构对称性的影响不大,但相邻苯环间的距离则随着侧链 C 原子数的增多,基团间排斥力增大而变大。

几何结构的变化直接调制了材料的电子结构。从对计算得到的带隙值的分析可以知道，当 PPP2,5 位上的 H 原子被烷氧基取代后，带隙变大，即发生了蓝移，随着侧链 C 原子的增加，带隙继续蓝移，但当侧链 C 原子数大于 4 个时，随着 C 原子数增加，衍生物带隙的增大趋于饱和。我们还对材料的晶格轨道交迭曲线进行了分析，发现带隙附近的分子轨道几乎是出自苯环的 C 原子，侧链 C 原子在带隙附近的交迭很少，这说明了苯环的结构对带隙的影响很大，而烷氧基侧链也正是通过改变苯环的结构而使带隙值发生了变化。

关键词：PPP；烷氧基；电子结构

Abstract

The design and synthesis of electroluminescent polymers, luminescence mechanism and the study of EL devices have been become one of the most active research fields in recent years. PPP is an interesting material for electro-optical applications as its band gap is in the blue region of the visible spectrum and its thermal stability is combined with high PL. However it is insoluble and infusible making it difficult to fabricate thin films. So the various substitutions were introduced to change the band gap and ionization potential, electron affinity, thus it is a research focus for scientists to improve the solubility, alter the color of luminescence, increase efficiency of luminescence. Many experiments have been done on this aspect, but the luminescence process is still short of the theoretical understand. In order to study the microscopy mechanism, many theoretical methods have been developed. In principle, these methods can be divided into two classes: one is so-called *ab initio* or first-principles methods, which is based on the density functional theory and don't use any empirical parameters. The other one is the empirical or semi-empirical methods. The EHMO method used in this paper is one of the semi-empirical. The band gap of PPP we got is closer to the experiment as compared with the results calculated by the local density approximation (LDA) which often underestimate the band gap and the GW approximations which may be overestimate. So the one-dimension band structures of [poly (para-phenylene)] (PPP) and its alkoxy derivatives are calculated by the EHMO method (BICON-CEDiT code). The results shown that the band gaps (E_g) of these materials are in agreement with the available experimental data. For PPP, the planar and twisted configurations are studied in this paper. We found that the twisted structure is more stable than the planar one and the band gap of PPP reduced as the torsion angle between two adjacent benzene rings increased. As for alkoxy derivatives of PPP, the structure of benzene is remodeled and deviate from a regular hexagon because of the interaction of the benzene and its alkoxy side chains. From the calculated results, we can found that the band gap of the derivatives will be bigger than

PPP, and the optical spectrum will shift to blue. As the carbons in side chain become more and more, the main effect is that the structure deforms much more. As a result, the band gap of them becomes bigger and the optical spectrum will shift to blue continually.

From the analysis of the crystal orbital overlap curves (COOP), we can find that the molecule orbital near the band gap almost comes from carbons of the benzene, a little come from carbons of the side chain. It is said that the structure of benzene has a great effect on the band gap of the material, and the alkoxy chain impacts on which by distorting the benzene.

Key words: PPP; alkoxy; electronic structure

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 聚合物电致发光材料及器件研究进展.....	1
1.1 聚合物发光二极管的历史与发展.....	1
1.2 聚合物发光二极管的结构和制作方法.....	1
1.2.1 聚合物发光二极管的结构.....	2
1.2.2 聚合物发光二极管 (PLED) 的制作方法.....	3
1.3 聚合物发光二极管的发光机理.....	3
1.3.1 聚合物的电子结构.....	3
1.3.2 PLED 的的发光机理.....	5
1.4 聚合物电致发光材料.....	5
1.4.1 聚(对苯乙烯撑) (PPV) 及其衍生物.....	5
1.4.2 聚噻吩 (PT) 及其衍生物.....	7
1.4.3 聚对苯撑 (PPP) 及其衍生物.....	7
1.5 聚合物电致发光的应用前景和存在的问题.....	8
1.6 本论文研究的主要内容.....	9
1.6.1 课题的提出.....	9
1.6.2 本论文的主要内容和主要结构.....	10
参考文献.....	11
第二章 理论和计算方法.....	13
引言.....	13
2.1 绝热近似.....	14
2.2 哈特利—福克(Hartree-Fock)近似和紧束缚方法.....	17
2.2.1 哈特利—福克 (Hartree-Fock) 近似.....	17
2.2.2 紧束缚(TB)方法.....	19
2.3 Hückel 分子轨道方法 (HMO)	21

2.4 扩展 Hückel 分子轨道方法 (EHMO)	22
参考文献	25
第三章 PPP 及其烷氧基衍生物的能带计算	26
3.1 PPP 的几何结构和电子结构	26
3.1.1 参数的选取	26
3.1.2 PPP 的几何结构	27
3.1.3 PPP 的电子结构	32
3.2 聚(2, 5-正二甲氧基对苯撑)的能带计算	33
3.2.1 聚(2, 5-正二甲氧基对苯撑)的几何结构	33
3.2.2 聚(2, 5-正二甲氧基对苯撑)的能带结构	34
3.3 聚(2, 5-正二乙氧基对苯撑)的能带计算	35
3.3.1 聚(2, 5-正二乙氧基对苯撑)的几何结构	35
3.3.2 聚(2, 5-正二乙氧基对苯撑)的电子结构	36
3.4 聚(2, 5-正二丙氧基对苯撑)的能带计算	37
3.4.1 聚(2, 5-正二丙氧基对苯撑)的几何结构	37
3.4.2 聚(2, 5-正二丙氧基对苯撑)的电子结构	38
3.5 聚(2, 5-正二丁氧基对苯撑)的能带计算	39
3.5.1 聚(2, 5-正二丁氧基对苯撑)的几何结构	39
3.5.2 聚(2, 5-正二丁氧基对苯撑)的电子结构	40
3.6 聚(2, 5-正二己氧基对苯撑)的能带计算	41
3.6.1 聚(2, 5-正二己氧基对苯撑)的几何结构	41
3.6.2 聚(2, 5-正二己氧基对苯撑)的电子结构	42
3.7 聚(2, 5-正二庚氧基对苯撑)的能带计算	43
3.7.1 DHO-PPP 的几何结构	43
3.7.2 DHO-PPP 的电子结构	44
3.8 结果分析与小结	45
参考文献	49
第四章 总结与展望	50
致谢	52

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 The development of the study of polymers and its light-emitting devices.....	1
1.1 The history and development of PLED.....	1
1.2 The structure and manufacture of PLED.....	1
1.2.1 The structure of PLED.....	2
1.2.2 The manufacture of PLED.....	3
1.3 The luminescent mechanism of PLED.....	3
1.3.1 Electronic structure of polymer.....	3
1.3.2 The luminescent mechanism of PLED.....	5
1.4 Polymeric electroluminescent materials.....	5
1.4.1 PPV and its derivatives.....	5
1.4.2 PT and its derivatives.....	7
1.4.3 PPP and its derivatives.....	7
1.5 The prospect and occurring difficulties of the application of PLED.....	8
1.6 About the paper.....	9
1.6.1 Subject planning.....	9
1.6.2 The main content and organization of this paper.....	10
References.....	11
Chapter2 Theory of calculation.....	13
Introduction.....	13
2.1 Adiabatic approach.....	14
2.2 Hatree-Fock approach and tight-binding method.....	17
2.2.1 Hatree-Fock approach.....	17
2.2.2 Tight-binding approach.....	19

2.3 Hückel molecule orbital method.....	21
2.4 Extended Hückel molecule orbital method.....	22
References.....	25
Chapter 3 Band calculations of PPP and its alkoxy derivatives	26
3.1 The geometric and electronic structure of PPP	26
3.1.1 Parameters used in this paper.....	26
3.1.2 The geometric structure of PPP.....	27
3.1.3 The electronic structure of PPP	32
3.2 Band calculation of poly (2, 5-dimethoxyl phenylene)	33
3.2.2 The geometric structure of poly (2, 5-dimethoxyl phenylene).....	33
3.2.3 The electronic structure of poly (2, 5-dimethoxyl phenylene).....	34
3.3 Band calculation of poly (2, 5-diethoxyl phenylene)	35
3.3.2 The geometric structure of poly (2, 5-diethoxyl phenylene).....	35
3.3.3 The electronic structure of poly (2, 5-diethoxyl phenylene).....	36
3.4 Band calculation of poly (2, 5-dipropoxyl phenylene)	37
3.4.2 The geometric structure of poly (2, 5-dipropoxyl phenylene).....	37
3.4.3 The electronic structure of poly (2, 5-dipropoxyl phenylene).....	38
3.5 Band calculation of DBO-PPP.....	39
3.5.1 The geometric structure of DBO-PPP.....	39
3.5.2 The electronic structure of DBO-PPP	40
3.6 Band calculation of poly (2, 5-dihexyloxyl phenylene)	41
3.6.1 The geometric structure of poly (2, 5-dihexyloxyl phenylene).....	41
3.6.2 The electronic structure of poly (2, 5-dihexyloxyl phenylene).....	42
3.7 Band calculation of DHO-PPP.....	43
3.7.1 The geometric structure of DHO-PPP.....	43
3.7.2 The electronic structure of DHO-PPP	44
3.8 Discussion and conclusion.....	45
References.....	49
Chapter 4 Summary and Expectation.....	50

Acknowledgement.....	52
-----------------------------	-----------

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 聚合物电致发光材料及器件研究进展

1.1 聚合物发光二极管的历史与发展

在过去的几十年里，p-n 结无机半导体发光二极管（LEDS）被广泛应用于通信、信息、显示及其他光电子等众多领域。虽然无机半导体电致发光（electroluminescence, EL）器件(半导体二极管、半导体薄膜、半导体粉末)的发光理论及制备工艺较为成熟，但由于其复杂的制备工艺、高驱动电压、低发光效率、稳定性差以及难于有效地解决蓝光发射等一系列问题（直到 GaN 蓝光 LED 突破之前），使得无机半导体材料的研究处于一个相对停滞的状态。

有机聚合物一直被认为是一种良好的绝缘体材料，直到 1971 年具有金属光泽的有机半导体聚合物—聚乙炔首次被发现以及 1977 年 H. Shirakawa, A.G. MacDiarmid 和 A.J. Heeger 通过化学掺杂使聚乙炔的导电率达到 10^3 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)^[1, 2]，这一传统观念才被打破，从而开创了导电聚合物的研究领域。此后，在研究导电聚合物导电机理的过程中，发现了许多新的物理现象并提出了新的物理概念^[3, 4]，较好地解释了导电聚合物的电、磁、光、热等物理性质，促进了凝聚态物理等基础学科的发展。随着研究的深入，人们逐步认识到导电聚合物的实际应用前景，越来越多的科研机构和公司投入到这一个领域。特别是近二十多年来，导电高分子材料在各个方面都获得了空前的发展，一系列聚合物半导体器件已经研制成功。1990 年，J.H. Burroughes 等^[5]发现聚对苯撑乙烯（PPV）具有电致发光特性，并制备出聚合物发光二极管（PLED），这使得有机薄膜电致发光材料从有机小分子拓展到了聚合物，扩大了发光材料的选择范围。同时由于聚合物具有良好的机械加工性和成膜性，不易结晶，并且可以通过旋涂、喷涂、喷打等简单方式成膜，很容易实现大面积显示。而且聚合物的种类繁多，能隙容易通过化学修饰进行调整，容易实现彩色显示，所有这些克服了无机半导体材料和有机小分子材料的缺点，使得聚合物电致发光成为电致发光领域的一个新的研究热点。

1.2 聚合物发光二极管（PLED）的结构和制作方法

1.2.1 聚合物发光二极管的结构

聚合物发光二极管一般采用直流电场激发模式。一般来说，有三种结构^[6]：即单层、双层和三层的结构，如图 1.1 所示，(a)为单层结构，即在正负电极间夹一层有机发光层；(b)和(c)为双层结构，其中(b)在正电极与发光层间插入一层空穴传输层，(c)在负电极与发光层间插入一层电子传输层；(d)为三层结构，即在两个电极与发光层之间分别插入空穴传输层和电子传输层。在实际的应用中，具体采用何种结构应根据有机聚合物的性质来决定。当有机聚合物主要以电子导电为主时，应该提高空穴的注入能力才能有效地提高发光亮度，此时应当加入空穴传输层。即采用图 1.1 中的结构(b)；而当有机聚合物主要以空穴导电为主时则应当加入电子传导层，即采用图 1.1 中的结构(c)；当有机聚合物既能传导电子又能传输空穴时，则应视其功能的强弱而采用单层结构或采用三层结构；当聚合物输运载流子的功能较弱时采用三层结构，即采用图 1.1 中的(d)结构，否则可采用单层结构，即图 1.1 中的(a)结构。

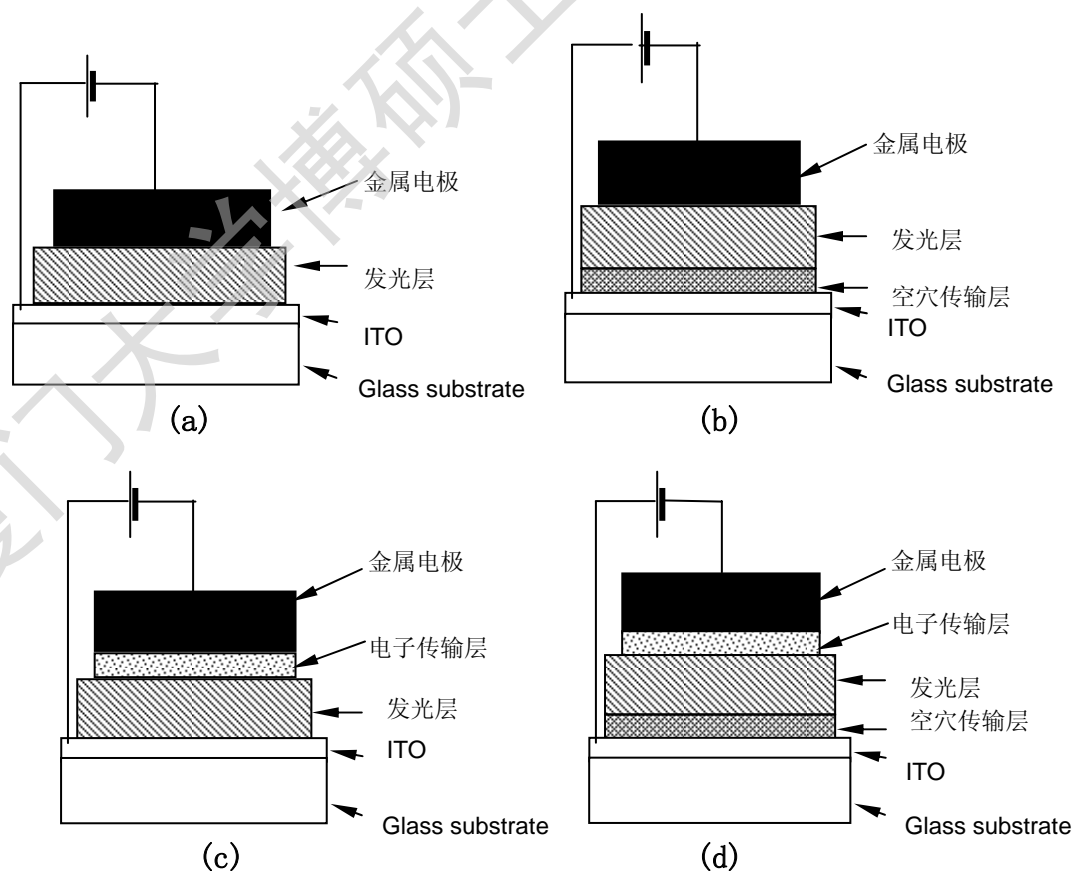


图 1.1 PLED 的四种结构

1.2.2 聚合物发光二极管（PLED）的制作方法

相对于无机和有机小分子LED，PLED的优点就是制作工艺简单。典型的PLED制作工艺是：将聚合物溶液旋涂在清洁的ITO玻璃上，通过控制聚合物溶液的浓度和旋转速度来控制膜厚，然后在聚合物的表面真空蒸镀一层金属电极。若是制备多层器件，则应按次序沉积空穴和电子传输层。除了以导电玻璃（ITO）作为基质以外，还可以选用柔性的衬底制作PLED，如Heeger^[7]等以透明的聚碳酸酯为衬底，以聚苯胺为空穴注入电极，以一种PPV的衍生物作为发光层，顶端蒸镀一层钙电极，成功制备了柔性的PLED，且器件的发光性不受弯曲角度的影响。除了旋涂法以外，还有LB（Langmuir-Blodgett）法、浸润法、喷墨打印法（ink-jet printing）、真空蒸镀法、溅射法以及分子束外延法（MBE）等。

1.3 聚合物发光二极管（PLED）的发光机理

尽管与传统的无机半导体存在许多差别，但仍然可以认为聚合物材料在发光器件上表现出其半导体特性。因此人们借用无机半导体的一些术语来解释聚合物的发光，认为共轭聚合物具有一维周期性结构，沿聚合物链离域的 π 和 π^* 分子轨道形成的“价带”和“导带”波函数，从而具有半导体特性，遵从固体能带理论。

1.3.1 聚合物的电子结构

平常我们所见到的有机物发光器件中所用的聚合物，它们的带隙较大，而且是绝缘的，内部的载流子浓度很低。它们的电子结构不同于通常的晶格有序无机半导体，如Si，Ge等，无机半导体的表面态存在于带隙之中，对发光器件性能影响很大^[8]。而共轭聚合物的电子结构却与其本身的单体聚合长度紧密相关，因此，表面态在很大程度上没有显示出重要的作用，尽管它和蒸镀在其上的金属会有相关的化学作用。

在无机物晶体Si中， sp^3 杂化轨道相互交叠形成了 σ 键，而它们之间的相互作用得到了成键轨道和反键轨道，两个轨道间的能量差为1.1eV，即能带结构中的带

隙。也就是说，它们的 σ 键既属于晶体结构也反映在其能带结构中。共轲聚合物是由C—C单键和双键交替连接构成，它们的 σ 键形成于 sp^2 ($2s$, $2p_x$, $2p_y$) 杂化轨道的交叠，并且，它们的轨道交叠与 sp^3 交叠类似，有较强的相互作用，所产生的成键轨道和反键轨道间的能量差为 10eV 。但是，共轲聚合物的导电性却来源于 sp^2 杂化后剩下的那个 p_z 电子轨道的交叠形成的 π 键。由于 p_z 电子轨道的交叠之间只有较微弱的相互作用， π 键就分裂为 $\pi-\pi^*$ 键。三个 sp^2 轨道处于同一平面，并且相隔 120° 排列，而 p_z 轨道垂直于这个平面。 σ 键通过 sp^2 轨道和临近的C原子形成了一个“平面”的骨链，于是垂直于这个骨链的 p_z 轨道间就有了相互的交叠。

图 1.2 显示了上述三种情况的能级图：(a) 只含有 σ 键的无机物能级图，如Si；(b) 假定的只含有 σ 键的C链，却没有 p_z 轨道交叠的能级图；(c) 既有 σ 键的C链，又有 p_z 轨道交叠的能级图。其中 $\sigma-\sigma^*$ 能级的分裂来自于 sp^3 或 sp^2 轨道的杂化，而 $\pi-\pi^*$ 能级的形成则是 p_z 交叠的结果。同时，它们与共轲聚合链的长度有关，因为较长的共轲聚合链段具有较小的能量，而这些能级就是共轲聚合物的电子能级。众多的电子能级就形成了能带， π 带是被电子填满的最高占有态，我们称之为价带 (valence band)，化学上称为最高占有分子轨道—HOMO (the Highest Occupied Molecular Orbital)； π^* 带是最低未占有态，我们称之为导带 (conduction band)，化学上称为最低未占有分子轨道—LOMO (the Lowest Unoccupied Molecular Orbital)。价带和导带之间的能量差 E_g 即为带隙，发光的颜色依赖于带隙的大小。

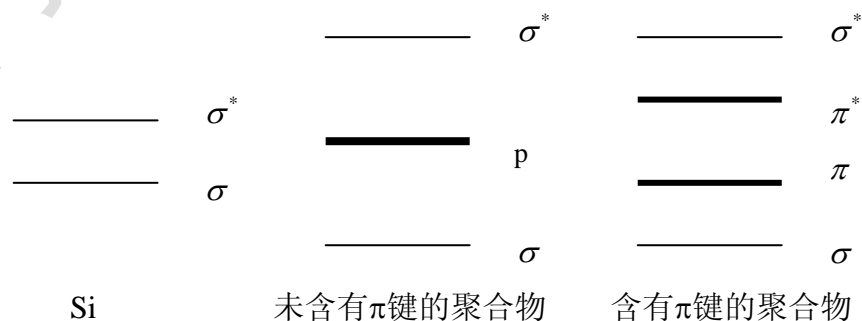


图 1.2 无机和有机分子的能级图

1.3.2 PLED 的的发光机理

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库